Über die quantitative Bestimmung des Cadmiums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Karl van Hoboken
aus Wiesbaden

Marburg 1929

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. Februar 1928.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 1928.

Theoretischer Teil.

Das Cadmium gehört zu den Elementen, deren analytisches Verhalten nicht sehr scharf ausgeprägt ist, da die Mehrzahl seiner Reaktionen wenig charakteristisch ist, und da die Fällungen, durch die es aus seinen Lösungen abgeschieden wird, oft keine einheitlich zusammengesetzten Produkte liefern. So erklärt es sich, daß zwar eine ganze Reihe von Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung bekannt ist, daß aber die Ansichten über die Brauchbarkeit dieser Methoden zum Teil sehr stark auseinandergehen und daß die Angaben in der Literatur sich nicht selten widersprechen. Deshalb schien es wünschenswert, eine Reihe von Versuchen anzustellen, die das Ziel hatten, ein Urteil über die Genauigkeit und Brauchbarkeit einzelner Methoden zu erhalten. Daneben sollte versucht werden, den Grund der Ungenauigkeit bei bekannten Methoden zu finden und sie durch Vermeidung dieser Fehlerquellen zu verbessern, oder wenn möglich neue Methoden zu finden, die eine genaue Bestimmung sicher gestatten.

Verbindungen des Cadmiums, die ein kleines Löslichkeitsprodukt haben, und die daher zur Abscheidung des Ions aus den Lösungen der Cadmiumsalze dienen können, sind durch verschiedene Reaktionen zu erhalten. Mit Hydroxylionen das Cadmiumhydroxyd, mit Karbonationen das Cadmiumkarbonat, das aber nicht einheitlich abgeschieden wird, sondern je nach den Fällungsbedingungen als Mischung von Cadmiumhydroxyd und Cadmiumkarbonat. Durch Schwefelwasserstoff fällt das Cadmium als Sulfid, aber auch nicht rein, sondern mit Sulfat oder Chlorid vermischt, je nach Art der Säure, die die zu fällende Lösung enthielt. Auf der Ähnlichkeit des Cadmiums mit dem

Zink beruht die Fällung mit Phosphation in Gegenwart von Ammoniumion als Cadmiumammoniumphosphat. Das Oxalation, das mit der Mehrzahl der Metallionen zu schwerlöslichen Verbindungen zusammentritt, vereinigt sich auch mit den Cadmiumionen zu schwerlöslichem Cadmiumoxalat und bewirkt seine Abscheidung. Mit Arseniten erhält man je nach den Fällungsmethoden verschieden zusammengesetzte Cadmiumarsenite. Analoge Niederschläge bekommt man bei Anwendung von Arseniaten. Aus Natriumpyroantimoniat und Cadmiumsalzen erhält man einen weißen Niederschlag von Cadmiummetaantimoniat. Borax scheidet aus Cadmiumsalzlösungen Cadmiumborat ab. Ebenso entstehen schwerlösliche Verbindungen, wenn Cadmiumsalzlösungen mit Ferro- und Ferricynkalium zusammengebracht werden. Auch die Neigung des Cadmiumions zur Bildung von Komplexionen, die sich schon beim Zusammengeben von Cadmiumsalzen mit Ammoniak zeigt, kann zu schwerlöslichen Verbindungen führen, wenn das Ammoniak durch organische Basen ersetzt wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums werden von diesen Fällungen, die zunächst für den qualitativen Nachweis in Betracht kamen, nahezu alle herangezogen. Mit Phosphat hat man gute Ergebnisse erzielt. Die Fällungsmethoden, die von den einzelnen Autoren angegeben werden, zeigen ziemliche Übereinstimmung. Gefällt wird mit Natriumammoniumphosphat, teils in der Kälte, teils in der Hitze, manchmal mit Zusatz von Ammoniumchlorid, manchmal ohne diesen Zusatz, aber immer unter Ausschluß von Ammoniak, da der Niederschlag hierin löslich ist. Einige Autoren trocknen und wägen als Cadmiumammoniumphosphat, andere glühen und führen es dadurch in Cadmiumpyrophosphat über.

Auch titrimetrisch hat sich diese Reaktion verwerten lassen. Man löst das abfiltrierte Cadmiumammoniumphosphat in einer gemessenen Menge Normalsäure auf und titriert den Überschuß derselben mit Normalalkali unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurück. Das Ende der Titration ist erreicht, wenn die Phosphorsäure in Monophosphat übergegangen ist.

Auch die Bestimmung als Oxalat lieferte gute Werte. Die Cadmiumsalzlösung wird bei dieser Methode mit etwa der drei-

fachen Menge Alkalioxalat in essigsaurer Lösung siedend heiß gefällt und als Oxyd gewogen. Diese Methode wird jedoch wenig verwendet, da die quantitative Abscheidung des Cadmiumoxalates durch Gegenwart von Alkalichloriden verhindert wird und deshalb nur in chlorfreien Lösungen möglich ist.

Da Oxalate mit Permanganat titriert werden können, so läßt sich der Niederschlag von Cadmiumoxalat nach Auflösen in Schwefelsäure auch oxydimetrisch bestimmen.

Die Abscheidung des Cadmiums mit Karbonationen ist in der Regel zunächst durch Zusatz von Sodalösung bewirkt worden. Der Niederschlag enthält jedoch infolge der Hydrolyse Hydroxylionen, und da die Löslichkeitsprodukte von Cadmiumhydroxyd und Cadmiumkarbonat annähernd gleich sind, so besteht der meist als basisches Karbonat bezeichnete Niederschlag aus Karbonat und Hydroxyd, und zwar in Mengenverhältnissen, die von dem durch Fällungsweise und Konzentration der Lösung bedingten Grad der Hydrolyse abhängen. Die Fällung ist daher auch nur dann möglich, wenn Ammoniumionen in der Lösung nicht vorhanden sind, da durch sie Hydroxylionen gebunden werden, wodurch das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung gestört wird. Führt man den gefällten und abfiltrierten Niederschlag durch Glühen in das Oxyd über, um das Cadmium als solches zu bestimmen, so fallen nach Muspratt[1]) die Resultate zu niedrig aus, da beim Veraschen des Filters durch Reduktion Cadmium entsteht, das durch Verflüchtigung verloren geht. Diesen Fehler vermieden Browning und Jones[2]) dadurch, daß sie die Filtration in einem Goochtiegel ausführten, denn auf einer Lage von vorher erhitztem Asbest findet keine Reduktion von Cadmiumoxyd statt. Sie fällten mit Kaliumkarbonat und kamen zu guten Resultaten. Miller und Page[3]) suchten die Reduktion des Cadmiumoxyds zu vermeiden, indem sie den Niederschlag von dem Papierfilter abtrennten und dann glühten. Sie fanden etwas zu hohe Werte und bezeichneten die Methode als sehr mühsam und wenig genau. Dagegen kam

[1]) J. Soc. chem. Ind. **13** (1894), 211.
[2]) Am. J. Sci (4) **2** (1896), 269; Z. anorg. Ch. **13** (1897), 110.
[3]) Z. anorg. Ch. **28** (1901), 234.

Großmann[1]) nach dem von Browning und Jones modifizierten Verfahren zu durchaus befriedigenden Resultaten, und er führte die schlechten Resultate von Miller und Page auf die Verwendung von Natriumkarbonat statt Kaliumkarbonat zurück. Diese Beobachtung, daß bei der Fällung von Cadmiumsalzen mit Natriumkarbonat höhere Werte gefunden werden als mit Kaliumkarbonat, ist von mehreren Autoren gemacht worden, und ist daher auch in das Lehrbuch von Treadwell[2]) übergegangen.

Ein Grund dafür, daß bei der Fällung mit Natriumkarbonat Alkali von dem Niederschlag zurückgehalten werden soll, bei der Fällung mit Kaliumkarbonat aber nicht, ist in der Natur des Fällungsmittels nicht zu finden, da bei anderen Fällungsreaktionen die beiden Alkalielemente keinen Unterschied zeigen; vielmehr mußte der verschiedene Ausfall der Fällungen in der Beschaffenheit des Niederschlags begründet sein. Zur Prüfung dieser Frage wurden deshalb verschiedene Versuche angestellt. Dabei ergaben sich bei den Fällungen mit Kaliumkarbonat, die nach dem Abfiltrieren durch Sintertiegel durch Glühen in Cadmiumoxyd übergeführt wurden, gute Werte, während die bei der Fällung mit Natriumkarbonat gefundenen Zahlen tatsächlich immer etwas zu hoch waren. Da aber die Überschreitung der theoretischen Werte sich stets in mäßigen Grenzen hielt, so bestand die Möglichkeit, durch Änderung der Fällungsbedingungen richtige Resultate zu erhalten. Die Fällungen wurden daher zunächst mit Sodalösung in wechselnden Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. In der Kälte entstanden Fällungen, die sich nicht absetzten, schlecht filtrierten und zu hohe Resultate lieferten. Eine Steigerung der Temperatur brachte keine nennenswerte Besserung. Auch durch Konzentrationsänderungen schien anfangs keine Beeinflussung der Beschaffenheit des Niederschlags möglich. Da aber unter den zahlreichen Fällungen, die im Laufe dieser Versuche ausgeführt wurden, gelegentlich einzelne sich rasch klärten, gut filtrierten und dann auch richtige Werte gaben, so wurde die Arbeitsweise bei der Fällung nunmehr in der verschiedensten Richtung modifiziert, um auf diesem Wege viel-

[1]) Z. anorg. Ch. **33** (1903), 152.

[2]) Lehrbuch der analytischen Chemie, 9. Aufl. (1921), II, 160.

leicht die richtigen Bedingungen zu treffen. Dabei ergab sich schließlich ein brauchbarer Niederschlag, wenn die Fällung zuerst durch eine kleine Menge — einige Tropfen — des Fällungsmittels eingeleitet und nach starker Verdünnung unter Rühren mit einem Überschuß vollendet wurde.

Die Analyse des sich sofort klar absetzenden Niederschlags ergab, daß er zu 86 % bis 93 % aus Cadmiumkarbonat besteht und 7 % bis 14 % Cadmiumhydroxyd enthält.

Es hat sich also gezeigt, daß es bei der Fällung nicht auf die Natur des Fällungsmittels ankommt, sondern auf die Beschaffenheit des Niederschlages. Das Natriumkarbonat wird von dem Niederschlag ebensowenig zurückgehalten wie das Kaliumkarbonat, wenn der Niederschlag in der richtigen Form ausgefallen ist.

Das schwerlösliche Sulfid des Cadmiums ist für die quantitative Bestimmung bisher meist als Abscheidungsform benutzt worden, die Wägung dagegen erfolgte nach Überführung des Cadmiumsulfids in das Sulfat. Da diese Umwandlung in die Wägungsform eine Reihe von Operationen — Lösen des Niederschlages in Salzsäure, Auswaschen des Filters, Eindunsten der Lösung, Abrauchen mit Schwefelsäure — mit sich brachte, so ist man schon verschiedentlich bemüht gewesen, sie zu umgehen und das Cadmium als Sulfid direkt zu wägen. Die Hauptschwierigkeit, die sich diesem Verfahren entgegenstellte, war der Umstand, daß das Cadmium mit Schwefelwasserstoff nicht als reines Cadmiumsulfid ausfällt. Der Niederschlag enthält vielmehr stets entweder Sulfat oder Chlorid, je nachdem aus schwefel- oder salzsaurer Lösung gefällt wird, und die Doppelsalze Cd_2SO_4S und Cd_2Cl_2S mußten zur Erreichung eines einheitlichen Produktes in Sulfid übergeführt werden. Follenius[1]) suchte dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß er den Niederschlag nach dem Trocknen im Schwefelwasserstoffstrom schwach glühte. War das Cadmium aus schwefelsaurer Lösung gefällt und der Sulfidniederschlag sulfathaltig, so ließ sich das Sulfat quantitativ in Sulfid überführen. War aber die Fällung in salzsaurer Lösung vorgenommen worden und der Niederschlag infolgedessen chloridhaltig, so gelang es auch bei

[1]) Z. f. anal. Ch. **13** (1874), 422.

vorsichtigstem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom nicht, das Chlorid vollständig in das Sulfid überzuführen, da sich ein Teil des Cadmiumchlorides verflüchtigte, was zu niedrige Resultate zur Folge hatte. Bei anderen Verbindungen dagegen ist die Umwandlung in Sulfid durch Schwefelwasserstoff auf trockenem Wege ohne Schwierigkeit zu erreichen. So haben Moser und Schattner[1]) gezeigt, daß man nicht nur aus schwefelsaurer Lösung gefälltes Cadmiumsulfid, sondern auch Cadmiumoxyd und Cadmiumkarbonat quantitativ in Cadmiumsulfid überführen kann.

Eine direkte Wägung des Cadmiumsulfidniederschlages ohne Umwandlung wird durch Winkler[2]) empfohlen. Er gibt an, daß Niederschläge, die unter gleichen Bedingungen gefällt werden, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen stets die gleiche Zusammensetzung zeigen, so daß es möglich sei, unter Anwendung eines empirisch gefundenen Korrektionsfaktors die richtige Cadmiummenge aus dem gewogenen Sulfidniederschlag zu errechnen.

Bei unseren eigenen Versuchen waren wir ähnlich wie bei den Bestimmungen mit Natriumkarbonat durch Anwendung verschiedener Fällungsweisen bemüht, zu einem einheitlichen Niederschlage zu kommen und das Entstehen von Doppelsalzen zu vermeiden. Wir gingen aus von der Bestimmungsmethode nach Baubigny, der mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs bei etwa 90° beginnt und so lange der Lösung das Gas zuführt, bis ihre Temperatur auf etwa 50° gesunken ist, worauf der Niederschlag vor dem Abfiltrieren noch etwa 3 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt. Zunächst wurden die Konzentrationen sowohl des Cadmiumsulfats als auch der zugesetzten Schwefelsäure variiert. Dabei stellte sich heraus, daß die Beobachtungen Winklers, nach denen unter gleichen Bedingungen gefällte Niederschläge die gleiche Zusammensetzung zeigen, zutreffen, und daß auch alle so gefällten Niederschläge nicht aus reinem Cadmiumsulfid bestanden. Außerdem filtrierten alle die Fällungen schlecht und ließen sich noch schlechter auswaschen.

---

[1]) Ch. Z. **45** (1921), 758.
[2]) Z. ang. Ch. **34** (1921), 383.

Extraktion der Niederschläge mit Schwefelkohlenstoff hatte eine wesentliche Erhöhung der Filtriergeschwindigkeit zur Folge und zeigte, daß die träge Filtration augenscheinlich durch feinverteilten Schwefel, der die Filterporen verstopft, bedingt war. Da dieser feinverteilte Schwefel wahrscheinlich einer Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Beginn des Einleitens seine Entstehung verdankte, so suchten wir diesen Vorgang durch Auskochen der Lösung möglichst zu vermeiden. Tatsächlich ließ sich auf diesem Wege auch eine Besserung erzielen, aber es gelang nicht, die Bildung freien Schwefels völlig zu verhindern, denn auch diesen Fällungen konnte durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff noch Schwefel entzogen werden. Dehnte man das Einleiten des Schwefelwasserstoffgases in die ständig auf Siedetemperatur erwärmte Lösung bis zu 3 Stunden aus, so setzte sich der Niederschlag zwar klar ab, zeigte aber hinsichtlich seines Gewichtes nur eine geringe Abnahme, die sich noch etwas weiter treiben ließ, wenn die Konzentration des Cadmiums aufs Doppelte erhöht wurde. Auch eine Fällung mit Schwefelwasserstoffgas, die nachträglich mit Wasser und etwas Schwefelsäure versetzt wurde, setzte sich lediglich klar ab, ohne aber bessere Wägungswerte zu ergeben.

Da eine gelegentliche Beobachtung zeigte, daß auch Fällungen mit Schwefelwasserstoffwasser in schwach alkalischen Lösungen einen verhältnismäßig gut absetzenden Niederschlag ergaben, so wurden Versuchsreihen angesetzt, bei denen das Cadmium aus ammoniakalischen Lösungen entweder mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit schwefelwasserstoffhaltigem, verdünntem Ammoniak gefällt wurde. Der Niederschlag setzte sich ziemlich gut ab, aber das Gewicht des Niederschlags war viel zu hoch. Als wir nach der Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser aus ammoniakalischer Lösung ansäuerten, setzte sich der Niederschlag vollkommen klar ab und lieferte bessere Werte. Umgekehrte Fällungen, bei denen die saure Cadmiumsalzlösung in Schwefelwasserstoffwasser eingegossen wurde, brachten keinen Vorteil. Dagegen erhielten wir erfreulichere Resultate, als wir mit Schwefelwasserstoffwasser aus saurer Lösung fällten, wenn sich auch jetzt der Niederschlag nicht mehr so gut absetzte. Durch Auskochen des

Sauerstoffs gelang es uns schließlich, Fällungen zu erhalten, die zu Werten führten, die höchstens ein halbes Prozent über den theoretischen lagen, so daß sie für Bestimmungen, bei denen es auf äußerste Genauigkeit nicht ankommt, brauchbar sind, während es sich in allen anderen Fällen empfiehlt, das Sulfid vor der Wägung in das Sulfat überzuführen.

Es ist also nach diesen Versuchen nicht möglich, reines Cadmiumsulfid mit Schwefelwasserstoff auszufällen, sondern es gelingt lediglich, die Bildung von Doppelsalzen auf ein Mindestmaß zurückzudrängen, wenn jeder Überschuß von Schwefelwasserstoff vermieden wird, was am sichersten durch Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser an Stelle des Gases selbst erreicht wird. Die Verwendung des Schwefelwasserstoffwassers bedeutet aber gleichzeitig eine erhebliche Ersparnis sowohl an Schwefelwasserstoff als auch an Zeit, da man bei dieser Fällung mehr erreicht als durch stundenlanges Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Bei Versuchen, einen Nachweis des Cadmiums neben Kupfer zu finden, hat R. Meurice[1]) festgestellt, daß an Stelle der bekannten Methode, die auf der Bildung von Cyankomplexen von verschiedener Beständigkeit beruht, auch eine Reaktion zwischen Cadmiumsalzen und Brucin Verwendung finden kann. Er neutralisierte zu diesem Zwecke die zum Nachweis des Kupfers mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung, die das Cadmium als Cadmiumamminsalz enthält, mit Schwefelsäure und gibt Brucinsulfat und dann Kaliumbromid zu. Das Cadmium fällt angeblich auch dann, wenn es nur in Spuren vorhanden ist, als weißer Niederschlag aus. Da dieser Niederschlag, über dessen Zusammensetzung keine Angaben gemacht sind, sich möglicherweise für eine quantitative Bestimmung des Cadmiums verwenden lassen konnte, so suchten wir seine Zusammensetzung und seine Löslichkeitsverhältnisse zu ermitteln.

Die Analysen der Verbindung deuteten auf eine Zusammensetzung nach der Formel:

$$(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr)_2 \cdot CdBr_2,$$

[1]) C. 1926, II, 278.

die eine Analogie zu anderen bereits bekannten Verbindungen des Brucins[1]) mit Säuren und Salzen, wie:

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl$, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ$

$(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot H_2SO_4$. $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$,

bilden. Die Löslichkeit des Cadmiumsalzes überschreitet leider die Grenzen, innerhalb derer eine Fällung für quantitative Bestimmungen brauchbar ist, so daß sie nur für qualitative Zwecke verwendet werden kann.

Eine andere Komplexverbindung von Cadmiumsalz mit Pyridin hat H. Großmann[2]) erhalten, als er eine wässerige Lösung von Cadmiumrhodanid mit Pyridin versetzte. Sie scheidet sich als schwerer weißer Niederschlag ab und entspricht der Formel eines Cadmiumrhodaniddipyridins $Cd(CNS)_2 \cdot 2C_5H_5N$. Diese Verbindung hat G. Spacu[3]) näher untersucht und festgestellt, daß sie sowohl in Wasser als auch in Rhodanidlösung und in Pyridinlösung sich lösen läßt, daß sie aber in einer wässerigen Lösung, die Rhodanid und Pyridin gleichzeitig enthält, vollkommen unlöslich ist, wenn kein großer Überschuß von Pyridin angewandt wird; denn in überschüssigem Pyridin ist der Niederschlag auch bei Gegenwart von Rhodanid etwas löslich. Auf diese Löslichkeitsverhältnisse hat Spacu eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums gegründet. Er versetzt eine neutrale Cadmiumsalzlösung mit Rhodanammonium, erwärmt etwas und gibt nach dem Wiedererkalten Pyridin, das auf ein Teil drei Teile Wasser enthält, zu. Nach mindestens einstündigem Stehen filtriert er ab und wäscht mit Wasser, in dem Rhodanammonium und Pyridin gelöst ist, aus. Den Niederschlag löst er mit verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Quarztiegel zur Trockne ein, zerstört die organische Substanz durch gelindes Glühen und bringt das Cadmium nach Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat zur Wägung.

---

[1]) Schmidt-Gadamer, Lehrbuch der pharmakologischen Chemie, 6. Aufl., II, 1711.

[2]) B. **37** (1904), 566.

[3]) Z. anal. Ch. **64** (1924), 339.

Da sich nun Rhodanide in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat sehr genau titrieren lassen, so lag der Gedanke nahe, diese Reaktion zur Grundlage einer maßanalytischen Bestimmung des Cadmiums zu machen. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, hatten jedoch nicht das gewünschte Ergebnis, weil die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse des Niederschlages seine völlige Reinigung zur Titration vereitelten. Um den Rhodanidgehalt des Niederschlages titrimetrisch zu ermitteln, wie es beabsichtigt war, mußte er zuvor von der anhaftenden rhodanidhaltigen Fällungsflüssigkeit befreit werden. Da der Niederschlag aber in Wasser und allen wässerigen Lösungen, dafern sie kein Rhodanid enthalten, in Lösung geht, so war ein Auswaschen unmöglich.

In Alkohol ist der Niederschlag zwar weniger löslich als in Wasser, aber die Mengen, die beim Auswaschen mit diesem Lösungsmittel davon aufgenommen werden, sind doch so groß, daß sie im Filtrat deutlich nachweisbar sind. Da es auch hier nicht gelang, durch Zusatz von Pyridin zur Waschflüssigkeit die Löslichkeit des Niederschlages genügend zu vermindern, so gab es keine Möglichkeit, den Niederschlag für eine Titration hinreichend zu reinigen.

Durchführbar erwies sich dagegen der Gedanke, die Reaktion zwischen Cadmiumionen und Karbonationen titrimetrisch zu verwerten.

Versuche, das Cadmium mit Soda zu fällen und den Überschuß des Fällungsmittels zurückzutitrieren, sind bis jetzt noch nicht angestellt worden. Es erklärt sich das daraus, daß man den Niederschlag stets für alkalihaltig hielt, und demgemäß konnte die Reaktion für eine titrimetrische Bestimmung nicht in Betracht kommen. Nun hatten aber unsere Versuche bei der gravimetrischen Bestimmung dargetan, daß auch mit Soda eine quantitative Fällung möglich ist, wenn nur geeignete Fällungsbedingungen eingehalten werden. Somit stand auch einer titrimetrischen Auswertung der Reaktion nichts mehr im Wege. Es wurde daher versucht, die Cadmiumsalzlösung mit einem gemessenen Überschuß von Natriumkarbonat zu fällen und den Überschuß des Fällungsmittels zurückzutitrieren. Auch hier zeigten

sich anfangs Schwierigkeiten. Zunächst gelang es nicht, den gut absitzenden Niederschlag durch Zulaufenlassen der Sodalösung aus der Bürette zu erhalten. Erst als wir die Sodalösung besonders auffingen und dann in einem Guß zu dem Cadmium gaben, bekamen wir eine brauchbare Abscheidung. Ferner war die Reinheit der Fällung von der Menge des angewandten Fällungsmittels abhängig. Bei ungenügendem Überschuß von Soda bei der Fällung war es nämlich nicht möglich, alles Alkalikarbonat aus dem Niederschlag herauszuwaschen und die Titrationen ergaben ungenaue Werte. Bei ausreichendem Überschuß dagegen wird dieser Fehler vermieden, und die Titrationen ergeben nun Werte, die an Genauigkeit den Ergebnissen anderer Methoden nicht nachstehen.

Praktischer Teil.

Als Versuchsmaterial diente Cadmiumsulfat mit einem Gehalt von 53,91 % Cadmium, von dem etwa $^2/_{10}$-Normallösungen hergestellt wurden, deren Titer man durch Eindampfen genau bestimmte.

Die Fällung mit Kaliumkarbonat.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden in der Siedehitze mit Kaliumkarbonat in geringem Überschuß als Karbonat gefällt, bei Wasserbadtemperatur längere Zeit stehen gelassen, nach dem Absitzen des Niederschlags filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Statt der von Treadwell empfohlenen Goochtiegel wurden hier und bei allen folgenden Filtrationen die seit einigen Jahren neu eingeführten Sintertiegel verwandt, mit denen wir gute Erfahrungen machten. Nach dem Trocknen des Niederschlages wurde in einem Schutztiegel geglüht, wobei das Karbonat in das Oxyd übergeht, und gewogen. Bei diesen Fällungen blieben die Partikel des Niederschlages teils in der ganzen Flüssigkeit verteilt, so daß man gezwungen war, durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad zu klären, teils setzte sich der Niederschlag sofort klar ab, so daß man sogleich filtrieren konnte. Die Resultate waren in beiden Fällen die gleichen.

1. Versuchsreihe (Fällungen, die sich langsam absetzen):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
1	0,2075	0,1277	0,1118	0,1119	53,87	−0,04
2	0,2075	0,1274	0,1116	0,1119	53,75	−0,16
3	0,2075	0,1281	0,1121	0,1119	54,04	+0,13
4	0,2075	0,1279	0,1120	0,1119	53,96	+0,05
5	0,2075	0,1276	0,1117	0,1119	53,83	−0,08
6	0,2075	0,1280	0,1120	0,1119	54,00	+0,09

2. Versuchsreihe (Fällungen, die sich sofort absetzen):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
7	0,2075	0,1278	0,1119	0,1119	53,93	+0,02
8	0,2075	0,1280	0,1120	0,1119	54,00	-0,09
9	0,2075	0,1276	0,1117	0,1119	53,83	-0,08

Die Fällung mit Natriumkarbonat.

1. Fällung bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 n Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und mit doppeltnormaler Sodalösung gefällt. Der Niederschlag setzte sich nicht vollständig ab, sondern die Flüssigkeit blieb auch nach längerem Stehen stark getrübt. Das Filtrieren ging nur sehr langsam vor sich, da sich der Boden des Tiegels bald mit feinverteiltem Cadmiumkarbonat bedeckte.

3. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
10	0,2075	0,1284	0,1124	0,1119	54,17	+0,26
11	0,2075	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34
12	0,2075	0,1282	0,1122	0,1119	54,08	+0,17
13	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43

2. Fällung bei Siedetemperatur mit 2 n Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser siedend heiß mit heißer doppeltnormaler Sodalösung gefällt. Die Flüssigkeit klärte sich auch nach mehrstündigem Stehenlassen auf dem Wasserbad nicht vollständig. Die Resultate besserten sich nicht.

4. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
14	0,2705	0,1282	0,1122	0,1119	54,08	+0,17
15	0,2705	0,1290	0,1129	0,1119	54,42	+0,51
16	0,2705	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
17	0,2705	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34

3. Fällung mit 1 n Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Siedehitze mit normaler Sodalösung gefällt. Das Karbonat setzte sich schlecht ab. Einmal ballte sich ein bei Zimmertemperatur ausgefällter Niederschlag sofort zusammen, so daß die Flüssigkeit vollkommen klar war, als aber nach einiger Zeit das Gefäß bewegt wurde, trübte sich die Flüssigkeit wieder und ließ sich durch Rühren und ruhiges Stehenlassen nicht mehr klären.

5. Versuchsreihe (bei gewöhnlicher Temperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
18	0,2705	0,1284	0,1124	0,1119	54,17	+0,26
19	0,2705	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
20	0,2705	0,1283	0,1123	0,1119	54,13	+0,22
21	0,2705	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43

6. Versuchsreihe (bei Siedetemperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
22	0,2705	0,1285	0,1125	0,1119	54,21	+0,30
23	0,2705	0,1290	0,1129	0,1119	54,42	+0,51
24	0,2705	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34

4. Fällung mit $^1/_2$ n Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach dem Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Siedehitze mit halbnormaler Sodalösung gefällt. Einmal setzte ein bei Zimmertemperatur gefällter Niederschlag (Nr. 28) klar ab und konnte auch ohne nachheriges Trübwerden filtriert werden. Im Gegensatz zu den bisherigen Resultaten war dieser Wert nahezu richtig.

7. Versuchsreihe (bei gewöhnlicher Temperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
25	0,2075	0,1284	0,1124	0,1119	54,17	+0,26
26	0,2075	0,1292	0,1131	0,1119	54,51	+0,60
27	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
28	0,2075	0,1276	0,1117	0,1119	53,83	−0,08

8. Versuchsreihe (bei Siedetemperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
29	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
30	0,2075	0,1285	0,1125	0,1119	54,21	+0,30
31	0,2075	0,1284	0,1124	0,1119	54,17	+0,26

5. Fällung mit $^1/_{10}$ n Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Siedehitze mit zehntelnormaler Sodalösung gefällt. Auch hier bekamen wir einmal einen Niederschlag, der sich sofort zusammenballte (Nr. 35), und dem nach dem Filtrieren und Auswaschen kein Alkali mehr anhaftete.

9. Versuchsreihe (bei gewöhnlicher Temperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
32	0,2075	0,1290	0,1129	0,1119	54,42	+0,51
33	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
34	0,2075	0,1281	0,1121	0,1119	54,04	+0,13
35	0,2075	0,1277	0,1118	0,1119	53,87	−0,04

10. Versuchsreihe (bei Siedetemperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
36	0,2075	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34
37	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
38	0,2075	0,1284	0,1124	0,1119	54,17	+0,26

6. Fällung verdünnter Cadmiumsulfatlösung mit Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 200 ccm Wasser verdünnt und sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Siedehitze mit zehntelnormaler Sodalösung gefällt. Ein bei Zimmertemperatur gefällter Niederschlag, der sich sofort klar absetzte (Nr. 42), lieferte auch hier wieder ein gutes Resultat.

11. Versuchsreihe (bei gewöhnlicher Temperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
39	0,2075	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34
40	0,2075	0,1281	0,1121	0,1119	54,04	+0,13
41	0,2075	0,1284	0,1124	0,1119	54,17	+0,26
42	0,2075	0,1276	0,1117	0,1119	53,83	−0,08

12. Versuchsreihe (bei Siedetemperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
43	0,2075	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34
44	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
45	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43

7. Fällung unverdünnter Cadmiumsulfatlösung mit Soda.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden ohne weitere Verdünnung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Siedehitze mit doppeltnormaler Sodalösung gefällt. Der Niederschlag setzte sich nicht ab.

13. Versuchsreihe (bei gewöhnlicher Temperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
46	0,2075	0,1290	0,1129	0,1119	54,42	+0,51
47	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
48	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43

14. Versuchsreihe (bei Siedetemperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
49	0,2075	0,1288	0,1128	0,1119	54,34	+0,43
50	0,2075	0,1286	0,1126	0,1119	54,25	+0,34
51	0,2075	0,1290	0,1129	0,1119	54,42	+0,51

8. Stufenweise Fällung mit Na_2CO_3.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit einigen Tropfen etwa doppeltnormaler Sodalösung versetzt, umgeschwenkt, mit 200 ccm Wasser verdünnt, umgerührt, nochmals mit 10 - 20 ccm etwa doppeltnormaler Sodalösung versetzt und wieder umgerührt. Nach wenigen Augenblicken ballte sich der Niederschlag zusammen und setzte sich klar ab. Das Filtrieren muß sofort erfolgen, da nach etwa einer halben Stunde die Flüssigkeit sich meistens wieder trübt und dann zu hohe Werte gefunden werden.

15. Versuchsreihe (bei gewöhnlicher Temperatur):

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdO gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
52	0,2075	0,1277	0,1118	0,1119	53,87	—0,04
53	0,2075	0,1279	0,1120	0,1119	53,96	+0,05
54	0,2075	0,1278	0,1119	0,1119	53,92	+0,01
55	0,2075	0,1278	0,1119	0,1119	53,92	+0,01
56	0,2075	0,1277	0,1118	0,1119	53,87	—0,04
57	0,2075	0,1276	0,1117	0,1119	53,83	—0,08

Die Resultate waren gut.

Analyse des Niederschlages.

Eine gewogene Menge des gute Werte liefernden Niederschlages wurde in dem von Wittig[1] angegebenen Apparat, der ein sehr genaues und bequemes Arbeiten gestattet, auf ihren Kohlensäuregehalt untersucht, um seine Zusammensetzung zu bestimmen.

[1]) B. **58** (1925), 1925.

16. Versuchsreihe:

Nr.	Substanz angewandt g	CO_2 gefunden g	Prozentgehalt	CO_2 berechnet auf reines $CdCO_3$ %	Gehalt des Niederschlags an $CdCO_3$ %
58	0,4504	0,1070	23,76	25,52	93,08
59	0,3133	0,0704	22,47	25,52	88,04
60	0,4402	0,0984	22,35	25,52	87,59
61	0,4894	0,1114	22,76	25,52	89,19
62	0,5054	0,1116	22,08	25,52	86,52

Die Fällung mit Schwefelwasserstoff.

1. Nach Baubigny.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde bis fast zum Sieden erhitzt. Dann leitete man etwa eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff ein und ließ darauf etwa 3 Stunden bedeckt stehen. Sodann wurde filtriert, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, getrocknet und gewogen.

17. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
63	0,2075	0,1457	0,1133	0,1119	54,62	+0,71
64	0,2075	0,1456	0,1133	0,1119	54,58	+0,67
65	0,2075	0,1459	0,1135	0,1119	54,69	+0,78
66	0,2075	0,1457	0,1133	0,1119	54,62	+0,71

2. Fällung in größerer Verdünnung.

Drei Proben Cadmiumsulfatlösung verdünnte man mit je 200 ccm Wasser und gab 1, 2 und 3 ccm doppeltnormale Schwefelsäure zu. In diese fast zum Sieden erhitzten Lösungen wurde

eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann bedeckt stehen gelassen. Weitere 10 ccm Cadmiumsulfatlösung, die mit 200 ccm Wasser und 2 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt waren, verdünnte man nach dem Einleiten abermals mit 100 ccm Wasser und gab noch 2 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure zu (Nr. 70). Hier setzte sich der Niederschlag nach längerem Stehen klar ab, während die anderen Flüssigkeiten trüb blieben.

18. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
67	0,2075	0,1457	0,1133	0,1119	54,62	+0,71
68	0,2075	0,1459	0,1135	0,1119	54,69	+0,78
69	0,2075	0,1461	0,1136	0,1119	54,77	+0,86
70	0,2075	0,1460	0,1136	0,1119	54,73	+0,82

3. Höhere Konzentration des Cadmiumsulfats und der Schwefelsäure.

Je 10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 10, 20, 30 ccm Wasser und 10, 15, 20 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erhitzen, Einleiten und Stehenlassen wurde filtriert, getrocknet und gewogen.

19. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
71	0,2075	0,1457	0,1133	0,1119	54,62	+0,71
72	0,2075	0,1459	0,1135	0,1119	54,69	+0,78
73	0,2075	0,1455	0,1132	0,1119	54,54	+0,63
74	0,2075	0,1457	0,1133	0,1119	54,62	+0,71
75	0,2075	0,1456	0,1133	0,1119	54,58	+0,67
76	0,2075	0,1458	0,1134	0,1119	54,66	+0,75

4. Fällung nach Auskochen des im Wasser gelösten Sauerstoffs.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet.

20. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
77	0,2075	0,1453	0,1130	0,1119	54,47	+0,56
78	0,2075	0,1454	0,1131	0,1119	54,51	+0,60
79	0,2075	0,1455	0,1132	0,1119	54,54	+0,63

5. Fällung aus siedender Lösung.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und auch während des Einleitens von Schwefelwasserstoff dauernd bei gelindem Sieden erhalten. Das verdampfte Wasser wurde wieder ersetzt. Das Einleiten wurde länger fortgesetzt, und nach etwa 3 Stunden hatte sich der Niederschlag klar abgesetzt. Sodann wurde filtriert, getrocknet und gewogen.

21. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
80	0,2075	0,1451	0,1129	0,1119	54,39	+0,48
81	0,2075	0,1452	0,1129	0,1119	54,43	+0,52
82	0,2075	0,1451	0,1129	0,1119	54,39	+0,48

6. Erhöhung der Konzentration des Cadmiumsulfates.

20 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 85 ccm Wasser und 10 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und in die weitersiedende Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur Klärung der Flüssigkeit. Nach dem Abfiltrieren wurde getrocknet und gewogen.

22. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ gefunden g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
83	0,4150	0,2900	0,2256	0,2237	54,36	+0,45
84	0,4150	0,2902	0,2257	0,2237	54,39	+0,48
85	0,4150	0,2898	0,2254	0,2237	54,32	+0,41
86	0,4150	0,2902	0,2257	0,2237	54,39	+0,48
87	0,4150	9,2901	0,2257	0,2237	54,38	+0,47

7. Fällung der ammoniakalischen Cadmiumsulfatlösung mit Schwefelwasserstoffwasser.

Bei den Versuchen, das Cadmium nach Spacu als Cadmiumrhodaniddipyridin zu bestimmen, wurde folgende Beobachtung gemacht. Zur Prüfung auf die Vollständigkeit der Abscheidung des Cadmiums wurden zu der vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gegeben. War noch Cadmium in Lösung, so entstand ein gelber Niederschlag, der sich in größeren Flocken sofort ziemlich klar absetzte. Die gleiche Erscheinung zeigte sich, wenn man nunmehr eine Cadmiumsulfatlösung direkt mit Pyridin und dann mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengab. Bei den Fällungsversuchen wurde dann statt des Pyridins Ammoniak verwandt.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 100 ccm Wasser, 5 ccm Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Der Niederschlag setzte sich zum größten Teil ab. Das gleiche ergab sich, wenn man mit frisch hergestelltem farblosen Ammonsulfid fällte.

23. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
88	0,2088	0,1479	0,1150	0,1126	55,10	+1,19
89	0,2088	0,1482	0,1153	0,1126	55,21	+1,30
90	0,2088	0,1476	0,1148	0,1126	54,99	+1,08
91	9,2088	0,1473	0,1146	0,1126	54,88	+0,97

8. Fällung der ammonikalischen Cadmiumsulfatlösung mit nachherigem Ansäuern.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach dem Versetzen mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniak mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt und dann mit verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren angesäuert. Der Niederschlag setzte sich klar ab.

24. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
92	0,2088	0,1481	0,1152	0,1126	55,17	+1,26
93	0,2088	0,1476	0,1148	0,1126	54,99	+1,08
94	0,2088	0,1472	0,1145	0,1126	54,84	+0,93
95	0,2088	0,1478	0,1150	0,1126	55,06	+1,15

9. Fällung der sauren Cadmiumsulfatlösung mit Schwefelwasserstoffwasser.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser mit 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Der Niederschlag setzte sich nicht ab, und auch nach längerem Stehenlassen klärte sich die Flüssigkeit nicht.

25. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
96	0,2088	0,1465	0,1140	0,1126	54,58	+0,67
97	0,2088	0,1464	0,1139	0,1126	54,54	+0,63
98	0,2088	0,1466	0,1140	0,1126	54,61	+0,70
99	0,2088	0,1465	0,1140	0,1126	54,58	+0,67

10. Fällung mit sauerstofffreien Lösungen.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach dem Versetzen mit 100 ccm Wasser nnd 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. In einer Spritzflasche wurde destilliertes Wasser zum Sieden erhitzt und dann im Wasserstoffstrom wieder abkühlen gelassen. Darauf wurde 1—2 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet und mit dem so bereiteten Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Ein Überschuß des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da sonst weniger gute Resultate gefunden werden.

26. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
100	0,2088	0,1458	0,1134	0,1126	54,32	+0,41
101	0,2088	0,1460	0,1136	0,1126	54,39	+0,48
102	0,2088	0,1458	0,1134	0,1126	54,32	+0,41
103	0,2088	0,1460	0,1136	0,1126	54,39	+0,48

11. Umgekehrte Fällung.

Zu 50 ccm Schwefelwasserstoffwasser, das aus vorher ausgekochtem Wasser frisch hergestellt war, wurde eine Lösung von 10 ccm Cadmiumsulfat und 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure in 100 ccm Wasser, die ebenfalls erst ausgekocht worden war,

gegeben. Nach längerem Stehenlassen wurde filtriert, getrocknet und gewogen.

27. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
104	0,2088	0,1464	0,1139	0,1126	54,54	+0,63
105	0,2088	0,1473	0,1146	0,1126	54,88	+0,97
106	0,2088	0,1469	0,1143	0,1126	54,73	+0,82
107	0,2088	0,1466	0,1140	0,1126	54,61	+0,70

12. Fällung mit ausgekochten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung erhitzte man nach dem Versetzen mit 100 ccm und 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure zum Sieden und ließ wieder abkühlen. Dann wurde mit vorher ausgekochtem Schwefelwasserstoffwasser gefällt.

28. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	CdS gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnrt g	Prozentgehalt	Differenz %
108	0,2088	0,1471	0,1144	0,1126	54,80	+0,89
109	0,2088	0,1474	0,1147	0,1126	54,91	+1,00
110	0,2088	0,1479	0,1150	0,1126	55,10	+1,19

13. Überführen des Sulfids in das Sulfat.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden nach dem Versetzen mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniak mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt und mit Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren und Waschen mit Salzsäure gelöst und nach dem Eindunsten in das Sulfat übergeführt.

29. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	$CdSO_4$ gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
111	0,2075	0,2078	0,1120	0,1119	53,99	+0,08
112	0,2075	0,2080	0,1121	0,1119	54,04	+0,13
113	0,2075	0,2080	0,1121	0,1119	54,04	+0,13
114	0,2075	0,2077	0,1120	0,1119	53,96	+0,05

Die Fällung mit Kaliumbromid und Brucin.

Zur Cadmiumsulfatlösung wurde Brucinsulfat und Bromkalium gegeben. Es setzte sich sogleich oder auch erst nach längerem Schütteln des Reagenzglases ein weißer Niederschlag ab. Filtrierte man ihn ab, so ließ sich jedesmal im Filtrat noch Cadmium mit Schwefelwasserstoff nachweisen. In Wasser gebracht löst sich der Niederschlag auf.

Eine neue Probe Cadmiumsulfatlösung wurde mit Brucinsulfat und Kaliumbromid gefällt und erwärmt. Bei 40—60° ging der Niederschlag in Lösung und fiel beim Abkühlen wieder aus. Säuerte man mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure an, so löste sich der Niederschlag nicht auf.

Analyse des Niederschlages.

Eine größere Menge des Niederschlages wurde ausgefällt, abfiltriert, mit einer Lösung von Brucinsulfat und Bromkalium und dann mit etwas Wasser gewaschen, bis keine Kaliumionen und Sulfationen mehr nachzuweisen waren. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag geteilt und das Cadmium nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff als Sulfat, das Brom titrimetrisch mit Silbernitrat und Rhodanammonium bestimmt.

0,5492 g Substanz: 0,0894 g $CdSO_4$.
1,0012 g Substanz: 0,1625 g $CdSO_4$.
0,1232 g Substanz: 3,7 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.
0,1152 g Substanz: 3,5 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

Formel: $(C_{23}H_{26}N_2N_4 \cdot HBr)_2CdBr_2$.

Ber.: Cd = 9,19 % Br = 26,15 %.
Gef.: Cd = 8,78 % Br = 24,00 %.
Cd = 8,75 % Br = 24,28 %.

Die Fällung mit Ammoniumrhodanid und Pyridin.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit Ammoniumrhodanid und dann mit Pyridin versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumrhodanid und Pyridin gewaschen, in Salpetersäure gelöst, eingedunstet und geglüht. Der Glührückstand wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und gewogen.

30. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	$CdSO_4$ gefunden g	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
115	0,2088	0,2092	0,1128	0,1126	54,01	+0,10
116	0,2088	0,2100	0,1132	0,1126	54,22	+0,31
117	0,2088	0,2098	0,1131	0,1126	54,17	+0,26

Löslichkeitsversuche mit Cadmiumrhodaniddipyridin.

Cadmiumrhodaniddipyridin wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser, mit Ammoniumrhodanidlösung und mit Pyridinlösung gewaschen. In allen drei Waschwassern ließ sich mit Schwefelwasserstoff Cadmium nachweisen.

Ein anderer Niederschlag von Cadmiumrhodaniddipyridin wurde nach dem Abfiltrieren mit Alkohol gewaschen. In dem alko-

holischen Filtrat ließ sich Cadmium nachweisen. Dem Alkohol wurde nun etwas Pyridin zugesetzt. Auch jetzt war der Niederschlag noch etwas löslich; denn im Filtrat war Cadmium deutlich nachweisbar.

Die Titration mit Soda.

1. Versuche mit $\frac{n}{10}$ Sodalösung.

Auf eine durch Abwägen reiner Soda hergestellte $\frac{n}{10}$-Lösung wurde eine $\frac{n}{10}$-Salzsäurelösung eingestellt.

Zu 10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurde entsprechend den bei der gravimetrischen Cadmiumbestimmung gemachten Erfahrungen aus der Bürette zunächst etwa das zur Fällung erforderliche Quantum und nach dem Verdünnen mit Wasser ein reichlicher Überschuß an Sodalösung zugetropft. Der Niederschlag setzte sich nicht sofort ab, so daß ein gutes Titrationsresultat nicht zu erwarten war. Die Sodamenge wurde gesteigert. Da die Flüssigkeit wieder trüb blieb, wurden Cadmiumsulfatlösung und Sodalösung auf Reinheit untersucht. Es waren keine Verunreinigungen zu finden.

2. Versuche mit 2n Sodalösung.

Cadmiumsulfatlösung wurde mit der im Laboratorium vorhandenen ungefähr 2n Sodalösung, die bei der gravimetrischen Bestimmung zur Abscheidung gedient hatte, gefällt. Der Niederschlag setzte sich klar ab. Auch nach Verdünnung dieser Sodalösung auf 1n, $\frac{n}{5}$, $\frac{n}{10}$ klärten sich die Fällungen rasch. Da die bei diesen Fällungen angewandte Sodalösung Natriumchlorid als Verunreinigung enthielt, wurde versucht, durch Zugabe von etwas Kochsalz zur $\frac{n}{10}$-Natriumkarbonatlösung vielleicht bessere Fällungen zu erhalten, was jedoch keinen Erfolg hatte, solange man die Lösung aus der Bürette zulaufen ließ. Gab man dagegen die $\frac{n}{10}$-Sodalösung ungemessen aus der Vorratsflasche portionsweise zu der Cadmiumsulfatlösung, so setzte sich der Niederschlag klar ab.

Die Beschaffenheit des Niederschlages ist also von der Fällungsweise abhängig, und die Klärung erfolgt nur dann, wenn das Fällungsmittel nicht allmählich in die Lösung einfließt, sondern wenn der Überschuß in einem Guß zugegeben wird.

3. Portionsweise Fällung mit vorher gemessenem Überschuß in $\frac{n}{5}$-Cadmiumsulfatlösung.

40 ccm $\frac{n}{10}$-Sodalösung, das heißt: die zur Fällung erforderliche Sodamenge nebst einem Überschuß, wurden in ein Becherglas gemessen und hiermit 10 ccm Cadmiumsulfatlösung stufenweise gefällt. Um die Flüssigkeitsmenge nicht unnötig zu vergrößern, wurde das Becherglas, in welches die Sodalösung gemessen war, nicht quantitativ ausgespült, sondern das Filtrat des Niederschlages zur Titration hineingegeben.

31. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	Na_2CO_3 angewandt ccm	HCl angewandt ccm	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
118	0,2082	40,00	20,00	0,1124	0,1122	53,99	+0,08
119	0,2082	40,00	19,95	0,1127	0,1122	54,12	+0,21
120	0,2082	40,00	19,97	0,1126	0,1122	54,07	+0,16
121	0,2082	40,00	19,90	0,1130	0,1122	54,26	+0,35
122	0,2082	40,00	19,93	0,1128	0,1122	54,18	+0,27

Die Resultate fielen etwas zu hoch aus.

4. Portionsweise Fällung mit vorher gemessenem Überschuß in $\frac{n}{10}$-Cadmiumsulfatlösung.

Die Cadmiumsulfatlösung wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, so daß sie $^1/_{10}$-normal war.

10 ccm Cadmiumsulfatlösung wurden mit 40 ccm Sodalösung aus einem Becherglas stufenweise unter Verdünnung gefällt,

filtriert und der Überschuß der Sodalösung mit Salzsäure zurücktitriert.

32. Versuchsreihe:

Nr.	$CdSO_4$ angewandt g	Na_2CO_3 angewandt ccm	HCl angewandt ccm	Cd gefunden g	Cd berechnet g	Prozentgehalt	Differenz %
123	0,1041	40,00	30,00	0,0562	0,0561	53,99	+0,08
124	0,1041	40,00	30,01	0,0561	0,0561	53,93	+0,02
125	0,1041	40,00	29,98	0,0563	0,0561	54,10	+0,19
126	0,1041	40,00	29,99	0,0563	0,0561	54,04	+0,13
127	0,1041	40,00	30,02	0,0561	0,0561	53,88	−0,03

Vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1924/25 im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und im Winter-Semester 1926/27 beendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Professor Dr. W. Strecker,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine liebenswürdige Unterstützung und seinen in reichem Maße erteilten Rat, sowie

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. K. v. Auwers

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Georg Karl van Hoboken, wurde am 23. Oktober 1891 zu Wiesbaden geboren als Sohn des Gymnasialoberlehrers Wilhelm Schmidt und seiner Ehefrau Hermine, geb. Adam. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Nach dem Tode meiner Eltern wurde ich am 22. Mai 1908 von dem Rentner Gottfried Gysbert Karl van Hoboken und seiner Ehefrau Catinka, geb. Hansmann, an Kindesstatt angenommen und führe seitdem den Namen van Hoboken. Am 21. Dezember 1920 habe ich geheiratet.

Von Ostern 1898 bis Ostern 1901 besuchte ich die Mittelschule in der Rheinstraße zu Wiesbaden, dann das dortige Gymnasium. Ostern 1908 kam ich auf das Gymnasium zu Bensheim, Ostern 1910 in die Privatschule zu Seeheim und Herbst 1911 auf das Neue Gymnasium zu Darmstadt, das ich Ostern 1914 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich ging nun nach Heidelberg, wo ich mich für Mathematik und Naturwissenschaften einschrieb, und trat gleichzeitig beim Heere ein, um mein Jahr abzudienen. Im August 1914 kam ich mit hinaus ins Feld und wurde im Dezember 1914 am rechten Oberarm verwundet. In Würzburg, wo ich dann im Lazarett lag, besuchte ich, soweit es meine Behandlung erlaubte, die Universität. Im Oktober 1917 wurde ich als dienstuntauglich entlassen. Aus Gesundheitsrücksichten unterbrach ich das Studium und war von November 1917 bis September 1918 als Lehrer in Steinhude am Meer und auf einem Gute bei Andernach tätig. Im Oktober 1918 nahm ich in München das Studium wieder auf, begann aber, da ich infolge meiner Kriegsbeschädigung die schriftlichen Arbeiten nicht bewältigen konnte, im Januar 1919 das Studium der

Chemie. Seit Ostern 1919 studiere ich in Marburg, wo ich am 4. August 1922 das erste, am 8. Juli 1924 das zweite Verbandsexamen machte.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Heidelberg: Koehler, Koppf;

in Würzburg: Hilb, Rost, von Weber;

in München: Hartogs, Voß, Böhm, Willstätter, Hönigschmid, Prandtl, Graetz;

in Marburg: v. Auwers, Strecker, Thiel, Weigel, Richarz†, Schäfer, Reißert, Krollpfeiffer, Ziegler.